

## Selective oxidation of non-cyclic unsaturated hydrocarbon

**Patent number:** DE19705326  
**Publication date:** 1998-08-13  
**Inventor:** NOE RALF DR (DE); HAGEMEYER ALFRED DR (DE); HOELZLE MARKUS DR (DE); HIBST HARTMUT PROF DR (DE); KUEHBAUCH HARTWIG DR (DE); FISCHER MARTIN DR (DE); NEUMANN HANS-PETER DR (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- **International:** **B01J23/68; C07B41/00; C07C45/34; C07C51/25; B01J23/54; C07B41/00; C07C45/00; C07C51/16;** (IPC1-7): C07C47/228; C07B41/00; B01J23/68; B01J23/89; B01J27/224; C07C45/34; C07C47/06; C07C47/22; C07C47/28; C07C57/05; C07D307/36; C07D307/60; B01J23/68; B01J103/40; B01J23/68; B01J101/60; B01J23/68; B01J101/32; B01J23/68; B01J101/42; B01J23/68; B01J101/50  
- **European:** B01J23/68L; B01J23/68M4; C07B41/00; C07C45/34; C07C51/25B  
**Application number:** DE19971005326 19970212  
**Priority number(s):** DE19971005326 19970212

[Report a data error here](#)

### Abstract of DE19705326

A process for the selective oxidation of non-cyclic unsaturated hydrocarbons (UHC) other than isobutene, especially non-cyclic poly-unsaturated alkenes, to give oxygen-containing organic compounds. The process comprises reacting the UHC, or a gas mixture containing UHC, at 150-600 (preferably 180-450) deg C with an optionally supported catalyst material based on a silver- vanadium mixed oxide of formula  $Ag_xMyVO_z$  (I), in which  $x = 0.001-3$ ; M = another element, preferably from main groups 1-6 or sub-Groups 1-3 and 5-8;  $y = 0-0.5$ ;  $z$  = the number required for charge neutrality between cations and oxygen anions. Preferably  $x = 0.001-1$ , with  $y$  and  $z$  as above. Preferred (I) is a beta - or delta -silver-vanadium bronze. The catalyst may be used as an unsupported bulk material, or supported on clay, pillared clay, zeolites, aluminium phosphate, silicon carbide, silicon nitride, boron nitride, carbon, or oxides of titanium, zirconium, zinc, thorium, magnesium, calcium, barium or silicon. The process comprises (a) at least partial reduction of (I) by contact with the UHC or an oxygen-free gas mixture containing UHC, and (b) re-oxidation of the reduced catalyst with gas containing molecular oxygen or another oxygen- containing oxidising agent. Stage (a) is preferably carried out with a gas containing the UHC and a sub-stoichiometric amount of  $O_2$  (especially using air) or other oxidising agent as above, preferably dinitrogen oxide.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 05 326 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 05 326.2  
㉔ Anmeldetag: 12. 2. 97  
㉕ Offenlegungstag: 13. 8. 98

㉖ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 B 41/00**  
C 07 D 307/36  
C 07 D 307/60  
C 07 C 47/06  
C 07 C 47/22  
C 07 C 47/28  
C 07 C 45/34  
C 07 C 57/05  
B 01 J 23/68  
B 01 J 27/224  
B 01 J 23/89

DE 197 05 326 A 1

// C07C 47/228(B01J 23/68,103:40)(B01J 23/68,101:60)(B01J 23/68,101:32)(B01J 23/68,101:42)(B01J 23/68,101:50)

㉗ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

㉙ Erfinder:  
Noe, Ralf, Dr., 68163 Mannheim, DE; Hagemeyer,  
Alfred, Dr., 48431 Rheine, DE; Hölzle, Markus, Dr.,  
67065 Ludwigshafen, DE; Hibst, Hartmut, Prof. Dr.,  
69198 Schriesheim, DE; Kühbauch, Hartwig, Dr.,  
69221 Dossenheim, DE; Fischer, Martin, Dr., 67071  
Ludwigshafen, DE; Neumann, Hans-Peter, Dr.,  
67067 Ludwigshafen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

㉚ Verfahren zur selektiven Oxidation von nicht-cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mittels Katalysatoren auf Basis von Silben-Vanadium-Mischoxiden

㉛ In einem Verfahren zur selektiven Oxidation von nicht-cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgenommen Isobuten, insbesondere von nicht-cyclischen mehrfach ungesättigten Alkenen, zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen beaufschlagt man eine gegebenenfalls geträgerte katalytisch aktive Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid mit der allgemeinen Formel  $\text{Ag}_x\text{M}_y\text{VO}_z$ , wobei  $0,001 \leq x \leq 3$ , M ein weiteres Element ist, bevorzugt ausgewählt aus den Hauptgruppen 1 bis 6 oder den Nebengruppen 1 bis 3 und 5 bis 8, das in einer Menge von  $0 \leq y \leq 0,5$  enthalten ist, und z sich aus der Ladungsneutralität zwischen Kationen und Sauerstoff-Anionen ergibt, mit dem Kohlenwasserstoff oder einem Gasgemisch, das den Kohlenwasserstoff enthält und läßt die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 150°C und 600°C, bevorzugt zwischen 180°C und 450°C stattfinden.

DE 197 05 326 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenwasserstoffen mittels einer katalytisch aktiven Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxiden. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur selektiven Oxidation der Kohlenwasserstoffe mittels katalytisch aktiver Silber-Vanadiumoxid-Bronzen.

JP-A 44-29045 beschreibt die Oxidation von Isobuten zu Methacrolein mittels Silbervanadat-Katalysatoren, wobei in diesen Katalysatoren das Verhältnis  $\text{Ag/V} > 1$  ist.

Die partielle Gasphasenoxidation von Toluol mit Ag-Vanadiumoxid-Bronzen ist aus NL-A 6 514 682, NL-A 6 514 683 und NL-A 7 607 598 bekannt. Ebenso ist die partielle Gasphasenoxidation von Cyclopentadien an  $\text{Ag-V}_2\text{O}_5$  (mit  $\text{V} : \text{Ag} = 1 : 0,003$ ) bekannt [K.-W. Jun, K.-W. Leeu, H. Chon, Appl. Catal. 63 (2) (1990) 267-278], wobei die  $\text{Ag-V}_2\text{O}_5$ -Katalysatoren nur  $\text{V}_2\text{O}_5$  und keine anderen Phasen aufweisen.

Ebenso ist die partielle Gasphasenoxidation von o-Xylol und Naphthalin mit Ag-Vanadiumoxid-Bronzen bekannt [E.I. Andreikov u. V.L. Volkov, Kinet. Katal. 22 (4) (1981) 963-968; E.I. Andreikov u. V.L. Volkov, Kinet. Katal. 22 (5) (1981) 1207-1213].

Weiterhin ist bekannt, daß man Silbervanadat vom Nicht-Bronze-Typ für die heterogenkatalytische Totalverbrennung von organischen Materialien verwenden kann [FR-A 2 242 142].

Zur Umsetzung von Alkenen und Alkadienen zu Furan-Verbindungen wird in US-A 4,309,356 ein Verfahren beschrieben, bei dem Katalysatoren auf Basis von Silber-Molybdän-Mischoxiden eingesetzt werden.

Ein Zusatz von Promotoren wie Phosphor, Arsen, Antimon oder Bismut zu Katalysatoren auf Basis von Silber-Molybdän-Mischoxiden bei der Herstellung von Furanverbindungen wird in US-A 4,309,355 beschrieben.

US-A 4,474,997 und US-A 4,429,055 beschreiben Verfahren zur Oxidation von 1-Buten, Butadien und anderen Verbindungen zu Furan und Hydrofuranen mittels eines silberhaltigen Oxidationskatalysators, wobei dieser aus mit Silber imprägniertem Borphosphat besteht.

Diese bekannten Verfahren sind jedoch in Hinsicht auf die Selektivität und Aktivität bezüglich der herzustellenden Produkte, wie beispielsweise Furan, in der Praxis nicht reproduzierbar.

DE-A 44 36 385 beschreibt Verfahren zur katalytischen oxidativen Dehydrierung von Alkylaromaten und Paraffinen. Als Kontakt werden dabei oxidische Übergangsmetalle beschrieben, die in einer bevorzugten Ausführungsform Vanadium, Chrom oder Titan, besonders bevorzugt Bismut- und Lanthanoxid enthalten.

Andere bekannte Katalysatoren auf Basis geträgerten Vanadumpentoxids führen zu einem Spektrum organischer Verbindungen, wobei Maleinsäureanhydrid (MSA) die Hauptkomponente darstellt [D. Hönicke, J. Catalysis, 105 (1987) 10; M. Ai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49 (1976) 1328; Akimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978) 2195; Bond, J. Catal. 57, 1979, 476].

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur selektiven Oxidation von nicht-cyclischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von nicht-cyclischen mehrfach ungesättigten Alkenen bereitzustellen, das hinsichtlich seiner Aktivität und Selektivität zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen verbessert ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur selektiven Oxidation von nicht-cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgenommen Isobuten, insbesondere von nicht-cyclischen mehrfach ungesättigten Alkenen zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen gelöst, wobei man eine gegebenenfalls geträgerte katalytisch aktive Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid mit der allgemeinen Formel



wobei  $0,001 \leq x \leq 3$ , M ein weiteres Element ist, bevorzugt ausgewählt aus den Hauptgruppen 1 bis 6 oder den Nebengruppen 1 bis 3 und 5 bis 8, das in einer Menge von  $0 \leq y \leq 0,5$  enthalten ist, und z sich aus der Ladungsneutralität zwischen Kationen und Sauerstoff-Anionen ergibt, mit dem Kohlenwasserstoff oder einem Gasgemisch, das den Kohlenwasserstoff enthält, beaufschlagt und die Umsetzung, das heißt die Oxidation bei Temperaturen zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  stattfinden läßt.

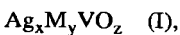
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, wobei man eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit der allgemeinen Formel



wobei  $0,001 \leq x \leq 1$  ist, M ein weiteres Element ist, bevorzugt ausgewählt aus den Hauptgruppen 1 bis 6 oder den Nebengruppen 1 bis 3 und 5 bis 8, das in einer Menge von  $0 \leq y \leq 0,5$  enthalten ist, und z sich aus der Ladungsneutralität zwischen Kationen und Sauerstoff-Anionen ergibt, mit dem Kohlenwasserstoff beaufschlagt und die Umsetzung bei Temperaturen zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$  stattfinden läßt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren steht M in den verwendeten katalytisch aktiven Massen bzw. der katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronze besonders bevorzugt für ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Cs, Ca, B, In, Tl, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Te, Cu, Cd, La, Ce, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt.

Die erfindungsgemäß eingesetzte katalytisch aktive Masse kann auf verschiedenen Wegen aus Vanadium- und Silberverbindungen aller bekannten Oxidationsstufen hergestellt werden und besitzt die allgemeine oxidische Zusammensetzung



wobei x, y und z wie vorstehend definiert sind.

Im Falle der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einsatz von Silber-Vanadiumoxid-Bronzen haben diese eine allgemeine Zusammensetzung gemäß der Formel

$\text{Ag}_x\text{M}_y\text{VO}_z$  (II),

wobei y und z wie vorstehend definiert sind. Im Unterschied zu den katalytisch aktiven Massen der vorstehend genannten allgemeinen Formel (I) ist im Falle der Silber-Vanadiumoxid-Bronzen  $x \leq 1$ .

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte katalytisch aktive Masse kann auf verschiedensten Wegen hergestellt werden. Beispielsweise können sowohl reine stöchiometrisch zusammengesetzte Vanadat-Phasen wie  $\text{AgVO}_3$  oder  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ , als auch Gemenge aus stöchiometrischen Silbervanadat-Phasen mit anderen Vanadiumoxiden eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist eine in situ Generierung der Silber-Vanadium-Mischoxide bzw. der Silber-Vanadiumoxid-Bronzen unter Reaktionsbedingungen. So können Vanadiumoxide wie  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder  $\text{V}_2\text{O}_4$  mit verschiedenen Silbersalzen imprägniert werden. Auf diesem Wege der Tränkung lassen sich auch weitere Dotierungen auf die Phase aufbringen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Silber-Vanadiumoxid-Bronzen als katalytisch aktive Massen eingesetzt, die nachstehend näher erläutert werden. Unter oxidischen Bronzen werden oxidische Festkörper verstanden, die ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen wie die bekannte Legierungsklasse der metallischen Bronzen. So besitzen oxidische Bronzen im allgemeinen analog zu den metallischen Cu-Sn-Legierungsbronzen einen breiten Homogenitätsbereich bezüglich ihrer Zusammensetzung unter Ausbildung fester Lösungen. Darüber hinaus wird in vielen Fällen eine mit der Zusammensetzung hochvariable elektrische Leitfähigkeit beobachtet, die bei Raumtemperatur der von Halbleitern oder sogar der von Metallen entspricht. Dementsprechend zeigen oxidische Bronzen in vielen Fällen metallischen Glanz und intensive Farben, die je nach Zusammensetzung von goldgelb bis schwarz reichen. Der Name "Bronze" wurde ursprünglich von Wöhler 1824 für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{A}_x\text{WO}_3$  vergeben, wobei inzwischen eine Vielzahl von Elementen A bekannt ist, die in diesen oxidischen Wolframbronzen enthalten sein können [z. B. A = Li, Na ( $x = 0 - 1$ ), Ca, Sr ( $x < 0,05$ ), Cu ( $x = 0,26 - 0,77$ ), Hf ( $x < 0,1$ )]. Das Element A ist dabei in einem aus eckenverknüpften  $\text{WO}_6$ -Oktaedern bestehenden  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitter in Form von Kationen eingebaut, wobei die freiwerdenden Elektronen sich relativ frei im Kristallgitter bewegen und zu einer teilweisen Reduktion des  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitters unter Bildung von W(V) führen. Die sich durch die Einführung der Elemente A in das  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitter ergebende neue Kristallstruktur hängt dabei sowohl von dem in das  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitter einbrachten Element A als auch von der Menge x an A ab, die pro Formeleinheit  $\text{WO}_3$  in das Wirtsgitter eingebaut wird. So weisen z. B.  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ -Bronzen für einen niedrigen x-Wert (0,10) eine tetragonale Elementarzelle auf, während für hohe x-Werte ( $x = 0,26 - 0,93$ ) eine kubische Elementarzelle resultiert. Bemerkenswert ist, daß Bronzen der Zusammensetzung  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  vielfältige Farben aufweisen, von gold-gelb ( $x \approx 0,9$ ) über rot gelb ( $x \approx 0,6$ ) bis dunkel-violett ( $x \approx 0,3$ ).

Außer von W sind noch für eine Reihe weiterer Elemente (z. B. Ti, V, Nb, Ta, Mo, Re, Ru) Bronze-Strukturen bekannt. Im Falle der Vanadiumoxid-Bronzen  $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$  handelt es sich um i. a. halbleitende oder metallisch leitfähige oxidische Festkörper, die bevorzugt Schicht- oder Tunnelstrukturen aufweisen. Die Familie der Vanadiumbronzen ist äußerst vielfältig, da A für eine große Anzahl von Elementen wie Li, Na, K, Cu, Ag, Ca, Cd, Pb steht. Mit A = Ag bilden sich bevorzugt die sogenannten  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\delta$ - $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen aus. Die isostrukturiellen  $\alpha$ - $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen mit A = Li, Na, Ag, K und Cu ( $x < 0,1$ ) weisen eine orthorhombische Struktur auf. Sie enthalten  $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Schichten parallel zu (001), die aus kanten- und eckenverknüpften  $\text{VO}_5$ -Pyramiden bestehen. Zwischen den  $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Schichten sind die A-Kationen eingelagert, wobei das  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Wirtsgitter (analog zum bereits erwähnten  $\text{WO}_3$ -Wirtsgitter der Wolframoxid-Bronzen) teilweise zu V(IV) reduziert vorliegt. Im Falle der  $\beta$ - $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen (A = Li, Na, K, Cu, Ag, Ca, Cd, Pb) mit  $x = 0,1 - 0,6$  handelt es sich um Tunnelstrukturen. Das zugrunde liegende  $\beta$ - $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Wirtsgitter ist unter Ausbildung großer Kanäle aus hochverzerrten  $\text{VO}_6$ -Oktaedern und verzerrt trigonal bipyramidalen  $\text{VO}_5$ -Einheiten aufgebaut. Die A-Kationen sind in den Kanälen des  $\beta$ - $[\text{V}_2\text{O}_5]_\infty$ -Wirtsgitters eingelagert. Dagegen enthält die idealisierte Struktur der Vanadiumbronze  $\delta$ - $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0,6 - 0,9$ ) Schichten aus kantenverknüpften  $\text{VO}_6$ -Oktaedern, zwischen die die Ag-Kationen eingelagert sind.

Weitere Angaben zur Zusammensetzung und Kristallstruktur der oxidischen Bronzen sind beschrieben in A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 621-625, C.N.R. Rao u. B. Raveau, Transition Metal Oxides, VCH Publishers, Inc., New York, 1995, Seiten 176-179.

Spezielle Angaben zur Darstellung und Struktur der  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronzen finden sich in "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie" [8. Auflage, Silber, Teil B 4, System-Nummer 61, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York, 1974, S. 274-277].

Die erfindungsgemäß eingesetzte katalytisch aktive Masse bzw. die Bronze zeigt insbesondere dann eine hohe Aktivität, wenn sie eine hohe Feinteiligkeit aufweist. Sie sollte deshalb eine BET-Oberfläche nach DIN 66 131 und 66 132 von mindestens  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt zwischen 3 und  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweisen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren werden nach bekannten Methoden hergestellt, wie durch Trockenmischen, Aufschlännen, Imprägnieren, Fällung, Cofällung, Sprühtrocknung, und anschließende Calciniertung, d. h. Erhitzung auf eine Temperatur von 300 bis  $1000^\circ\text{C}$ , die einheitlich oder stufenweise vorgenommen werden kann. Die benötigten Rohstoffe können als Oxide, Hydroxide, Carbonate, Acetate, Nitrate oder generell Salze der jeweiligen Elemente mit anorganischen oder organischen Anionen vorliegen. Auch Übergangsmetallkomplexe können verwendet werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzte katalytisch aktive Masse kann in verschiedenster Form eingesetzt werden. Sie kann sowohl in Substanz - d. h. zu einem Vollkatalysator verarbeitet - oder falls gewünscht auf einem festen Trägermaterial eingesetzt werden. Als Trägermaterial kommen zum Beispiel Oxide von Zink, Silicium, Aluminium, Bor, Magnesium, Titan, Zirkon oder deren Mischungen in Frage. Auch können verschiedene Carbide wie Siliciumcarbid eingesetzt werden. Bevorzugte Träger werden aus der Gruppe der Tone, PILC (pillared clay - säulenförmige Tone), Zeolithe, Aluminiumphosphate, Siliciumcarbid oder -nitrid, Bornitrid, C sowie der Metalloxide, ausgewählt aus der Gruppe Al, Ba, Ca, Mg, Th, Ti, Si, Zn, Cr oder Zr, ausgewählt.

Die katalytisch aktive Masse kann auch in Form eines Schalenkatalysators eingesetzt werden, wie er in EP-A-0 015 565, DE-A-29 09 597 oder von D. Arntz und G. Prescher in: Preparation of Catalysts IV (1987) Seite 137, Ed. von B.

Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs und G. Poncelet, Elsevier Science, Amsterdam (1987) beschrieben ist.

Andererseits ist – wie bereits erwähnt – auch der trägerfreie Einsatz, das heißt als Vollkatalysator oder der Einsatz mit einem Bindemittel möglich. Zu den Bindemitteln zählen auch Oberflächenausrüstungen wie poröse Silikatschichten zur Verbesserung der Abriebfestigkeit bei Verwendung des Katalysators in einem Wirbelbett. Beim Einsatz des Vollkontaktes kann eine Verdünnung des Katalysators mit einem inerten Zusatz von Nutzen sein, wodurch die freiwerdende Reaktionswärme besser räumlich verteilt wird und eine lokale Überhitzung vermieden werden kann. Als inerte Materialien zur Verdünnung kommen beispielsweise Oxide von Zink, Silicium, Aluminium, Bor, Magnesium, Titan, Zirkon oder deren Mischungen in Frage. Auch können verschiedene Carbide wie Siliciumcarbid oder Nitride eingesetzt werden. Diese Materialien weisen bevorzugt geringe innere Oberflächen auf oder können auch ganz massiv gebaut sein.

Als Kohlenwasserstoffe sind sowohl bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einsatz von katalytisch aktiven Massen auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxiden als auch unter Einsatz von katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen nicht-cyclische mehrfach ungesättigte Alkene, insbesondere unsubstituierte oder alkylsubstituierte, nicht-cyclische mehrfach ungesättigte Alkene, ganz besonders Butadien, bevorzugt.

Als Produkte dieser Umsetzung werden in Abhängigkeit von dem eingesetzten Substrat sauerstoffhaltige organische Verbindungen erhalten, die aus der Übertragung von Sauerstoff auf den an der katalytisch wirksamen Masse aktivierten, nichtcyclischen, mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoff oder dessen Folgeprodukte resultieren.

Bei Verwendung von ungesättigten linearen Kohlenwasserstoffen aus vier Kohlenstoffatomen, insbesondere Butadien erhält man sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere sauerstoffhaltige organische Verbindungen mit einem unverzweigten Kohlenstoffgerüst aus vier Kohlenstoffatomen, insbesondere Furan.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in einer stationären als auch in einer instationären Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden:

Bei der stationären Variante wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich bei gleichzeitiger Anwesenheit des zu oxidierenden ungesättigten Kohlenwasserstoffs und des oxidierenden Agens' an der katalytisch aktiven Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid bzw. der katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronze durchgeführt. Gemäß dieser Ausführungsform findet man im Festbettreaktor bei Teilumsätzen von Butadien bis 31% Furan-Selektivität, aber auch weitere Wertprodukte, insbesondere MSA (Maleinsäureanhydrid), Acrolein, Acrylsäure und Acetaldehyd. Die Gesamt-Selektivität für die Summe aller in signifikanter Menge beobachteten Oxygenate – außer  $\text{CO}_x$  mit  $x = 1$  oder  $2$  – beträgt bis zu ca. 70%. Weitere Oxygenate sind ebenfalls in geringeren Mengen nachweisbar. Bei der stationären Verfahrensvariante ist die Totalverbrennung zu  $\text{CO}_x$  bei einem Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenwasserstoff im Bereich von 0,1/1 bis 10/1 vorteilhafterweise minimiert. Das Molverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenwasserstoff liegt ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 : 1 bis 6 : 1. Der Zusatz von Wasserdampf ist vorteilhaft, sein molares Verhältnis zum Kohlenwasserstoff beträgt dann 0,1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 0,5 : 1 bis 50 : 1. Weiterhin können aus verfahrenstechnischen Gründen auch inerte Gase wie Stickstoff und Kohlenoxide und/oder inerte Kohlenwasserstoffe in variablen Anteilen zugegen sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Druckbereich vorzugsweise zwischen  $0,1 \times 10^5$  Pa und  $20 \times 10^5$  Pa, bevorzugt zwischen  $0,8 \times 10^5$  Pa und  $10 \times 10^5$  Pa. Die gesamte Gasbelastung liegt zwischen 50 und 20000 GHSV (Volumen Gas pro Volumen Katalysator und Stunde), bevorzugt 100 und 15000 GHSV. Bei der erfindungsgemäß angewendeten Reaktionstemperatur zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ , läßt sich der Anteil an sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus der Übertragung von Sauerstoff auf die nicht-cyclischen mehrfach ungesättigten Alkene maximieren. Der Anteil an Alkenen, die verbrannt werden, kann so unter 20% gedrückt werden.

Im Gegensatz zur stationären Fahrweise wird im instationären Fall üblicherweise die katalytisch aktive Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid bzw. die katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Gas beaufschlagt, das den Kohlenwasserstoff in Abwesenheit von Sauerstoff, eventuell im Gemisch mit einem inerten Gas wie z. B.  $\text{N}_2$ , Edelgas oder einem (zusätzlichen) ebenfalls inerten Kohlenwasserstoff enthält. Bei der erfindungsgemäß angewendeten Reaktionstemperatur zwischen  $150^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $180^\circ\text{C}$  und  $450^\circ\text{C}$ , wird in diesem Fall der Sauerstoff, der zur Überführung des nicht-cyclischen Kohlenwasserstoffs in ein Oxidationsprodukt erforderlich ist, der Katalysatormasse entzogen, wobei diese fortlaufend sauerstoffärmer wird, so daß nach der Abgabe einer gewissen Sauerstoffmenge wieder oxidativ regeneriert werden muß. Für die technische Realisierung zur oxidativen Regenerierung der katalytisch aktiven Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid bzw. der katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronze gibt es zwei Varianten, nämlich entweder a) die räumliche oder b) die zeitliche Trennung des Reaktionsschritts der Oxidation des Kohlenwasserstoffs und des Reaktionsschritts der oxidativen Regenerierung der katalytisch aktiven Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid bzw. der katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronze. Das erfindungsgemäß bei der instationären Reaktionsführung eingesetzte Regenerativprinzip unter Einsatz eines reduzierbaren und oxidativ regenerierbaren Katalysators wurde zuerst für die Oxidation bzw. Ammonoxidation von Propen zu Acrolein und Acrylsäure bzw. Acrylnitril beschrieben [GB-A 885 422; GB-A 999 629; K. Aykan J. Catal. 12, (1968) 281], wobei Arsenat- und Molybdatkatalysatoren verwendet wurden. Bei der räumlichen Trennung [Variante a)] kommt z. B. ein Wanderbett oder eine zirkulierende Wirbelschicht unter Verwendung eines Riser-Reaktors zur Anwendung. Dabei werden die Katalysatorteilchen zu einem separaten Regenerierungsreaktor gefördert, in dem die oxidative Regenerierung durchgeführt wird. Der reoxidierte Katalysator wird dann wieder in die Reaktionszone zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe zurückgeführt. Der Prozeß ist kontinuierlich und zyklisch, da der Katalysator fortwährend im Kreis gefördert wird. Der Katalysator ist dabei hohen mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt und muß deshalb bei dieser Verfahrensvariante über eine ausreichende Härte verfügen. Verwendbare Riser-Reaktoren und deren Fahrweise sind beispielsweise in G. Emig, K. Uihlein und C.-J. Häcker: "Separation of Catalyst Oxidation and Reduction – An Alternative to the conventional Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride?", in: Studies in Surface Science and Catalysis, Seiten 243–251, Vo. 82; Ed. by V. Cortes Corberan und S. Vic Bellon, Elsevier Science, Amsterdam 1994; P. Silverstone, R. Ross Hudgins und A. Rencken; "Periodic Operation of Catalytic Reactors – Introduction and Overview", in: Catalytic Today 25 (1995) 91–112; und P.L. Mills, M.P. Harold und J.J. Lerou, "Industrial Heterogeneous Gas-Phase Oxidation Processes", in: Catalytic Oxidation: Principles and Applications; Seiten 291–369; ed. by R.A. Sheldon und R.A. van San-

ten, World Scientific Publishing Co., Singapore (1995) beschrieben.

Eine zeitliche Trennung [Variante b)] der instationären Verfahrensführung läßt sich in einem Katalysatorfestbett, vorzugsweise einem Rohrreaktor – wie beispielsweise einem Rohrbündelreaktor –, bei dem im wesentlichen keine Rückvermischung auftritt, so realisieren, daß durch Umschalten die fest im Reaktor eingesetzte und zu regenerierende, katalytisch aktive Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid bzw. die Silber-Vanadiumoxid-Bronze periodisch mit dem Regeneriergas – Luft oder Sauerstoff – beschickt wird, wobei auch eine Zwischenspülung mit Inertgas erfolgen kann. Bei Verwendung von mehreren Reaktoren erfolgt die Umschaltung bzw. die Weiterschaltung in besonders einfacher Weise, so daß Oxidation und Regenerierung fortlaufend und parallel erfolgen können.

Bei der instationären Reaktionsführung stammt der Sauerstoff bei der Oxidation des Kohlenwasserstoffs ausschließlich aus dem Katalysator. Wird dieser in einem ersten Schritt ausschließlich mit dem Kohlenwasserstoff oder mit einem Gemisch des Kohlenwasserstoffs mit einem inerten Gas in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff beaufschlagt, so erschöpft sich der Katalysator rasch, d. h. das Metalloxid wird unter Abgabe von Gittersauerstoff zumindest teilweise reduziert. Dabei verliert es seine katalytische Aktivität; der Umsatz geht schnell zurück und die katalytisch aktive Masse muß in einem zweiten Schritt in Abwesenheit des Kohlenwasserstoffs mit molekularem Sauerstoff regeneriert werden, das heißt zumindest teilweise reoxidiert werden.

Die hieraus resultierenden kurzen Zykluszeiten können deutlich verlängert werden, indem im ersten Reaktionsschritt der Katalysator nicht nur mit dem Kohlenwasserstoff, sondern zusätzlich mit einer geringen Menge an molekularem Sauerstoff beaufschlagt wird. Dabei ist der Anteil an Sauerstoff im Reaktionsgas variabel, jedoch nicht so groß, daß der Katalysator ständig in einem zeitlich stabilen hochoxidierten Zustand gehalten wird, wie es bei der stationären Reaktionsführung angestrebt wird.

Die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs wird vorzugsweise in Gegenwart eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases, insbesondere von Luft, oder in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Oxidationsmittels, insbesondere von Distickstoffoxid, durchgeführt.

Die Reduktion der katalytisch aktiven Masse wird deutlich verlangsamt, da diese durch die geringen Mengen an molekularem Sauerstoff teilweise reoxidiert wird. Dennoch ist nach gewissen Zeiten eine Reoxidation der katalytisch aktiven Masse mit molekularem Sauerstoff – dann aber in Abwesenheit von Kohlenwasserstoff – erforderlich.

Hierdurch unterscheidet sich diese Verfahrensführung von der oben genannten stationären Fahrweise, wo eine gesonderte Reoxidation der katalytisch aktiven Masse nicht notwendig ist.

Die bei der instationären Fahrweise dem Reaktionsgas zuzugebende Menge an molekularem Sauerstoff ist von Reaktion zu Reaktion verschieden und kann in Abhängigkeit der verwendeten Edukte bzw. der verwendeten katalytisch aktiven Masse optimiert werden. Der Oxidationsgrad der katalytisch aktiven Masse kann indirekt über den Umsatz des eingesetzten Kohlenwasserstoffs und über die Verteilung der Produkte kontrolliert werden.

Somit wird in einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens die katalytisch aktive Masse in einem ersten Schritt mit dem Kohlenwasserstoff oder einem kohlenwasserstoffhaltigen sauerstofffreien Gasgemisch unter zumindest teilweiser Reduktion der katalytisch aktiven Masse beaufschlagt und in einem zweiten Schritt die zumindest teilweise reduzierte katalytisch aktive Masse durch Beaufschlagung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas oder einem anderen sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel mindestens teilweise reoxidiert. In einer weiteren Variante wird somit die katalytisch aktive Masse in einem ersten Schritt mit dem kohlenwasserstoffhaltigen, unterstöchiometrische Mengen an molekularem Sauerstoff oder einem anderen sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel enthaltenden Gas, unter zumindest teilweiser Reduktion der katalytisch aktiven Masse beaufschlagt und in einem zweiten Schritt die zumindest teilweise reduzierte katalytisch aktive Masse durch Beaufschlagung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas oder einem anderen sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel mindestens teilweise reoxidiert. Bei der instationären Verfahrensführung liegt der Druckbereich zwischen  $0,1 \times 10^5$  Pa und  $20 \times 10^5$  Pa, bevorzugt zwischen  $0,8 \times 10^5$  Pa und  $10 \times 10^5$  Pa. Der Zusatz von Wasserdampf ist vorteilhaft, sein molares Verhältnis zum Kohlenwasserstoff beträgt dann 0,1 : 1 bis 100 : 1, bevorzugt 0,5 : 1 bis 50 : 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt instationär durchgeführt, wobei in einem Pulsreaktor Furan-Selektivitäten bis ca. 70% und Gesamttoxygenat-Selektivitäten – außer  $\text{CO}_x$  – bis etwa 96% beobachtet werden. Die Selektivität bleibt dabei auch bei zunehmender Reduktion der Katalysatorphase erhalten. Ein derartiges Verfahren erlaubt somit im Vergleich zu der stationären Fahrweise erhöhte Selektivitäten.

Das in den Beispielen zur instationären Verfahrensvariante verwendete System des Pulsreaktors und weitere Systeme sind grundsätzlich aus J. Haber: "Mechanism of Heterogeneous Catalytic Oxidation"; in: Catalytic Oxidation: Principles and Applications; Seiten 17–52; ed. by R.A. Sheldon und R.A. van Santen, World Scientific Publishing Co., Singapore (1995); U. Ozkan, E. Moctezuma und S.A. Driscoll, "Transient Response Studies of  $\text{C}_4$  Hydrocarbon Oxidation over  $\text{MnMoO}_4/\text{MoO}_3$  Catalysts", Applied Catalysis, 58 (1990) 305–318; U. Ozkan, S.A. Driscoll, L. Zhang und K.L. Ault, "Investigations of Oxygen Insertion Mechanism in Selective Oxidation Reactions over  $\text{MnMoO}_4/\text{MoO}_3$  Catalysts through Isotope Labeling and Chemisorption Studies", J. Catal. 124 (1990) 183–193; R. Burch und R. Swarnakar, "Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Vanadium-Molybdenum Oxide and Vanadium-Niobium-Molybdenum Oxide Catalysts", Appl. Catal. 70 (1991) 129–148 bekannt.

Eine Erweiterung des Pulssystems zu längeren Pulsdauern (1–2 Minuten) und größeren Katalysatormengen findet sich in: X. Lang, R.R. Hudgins und P.L. Silverston, "Applications of Periodic Operation to Maleic Anhydride Production", The Can. J. of Chem. Eng., 67 (1989) 635–645.

Eine Erweiterung des Pulssystems zu ultrakurzen Zeiten (wenige Millisekunden) ist der TAP-Reaktor (Temporal Analysis of Products), welcher ausführlich dargestellt ist in: J.T. Cleaves, J.R. Ebner und T.C. Kuechler, "Temporal Analysis of Products (TAP) A Unique Catalyst Evaluation System with Submillisecond Time Resolution", in: Catal. Rev.-Sci. Eng. 30 (1988) 49–116.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Katalysatoren aus Silber-Vanadium-Mischoxiden erlaubt insbesondere die Gasphasenoxidation von Butadien mit Luftsauerstoff. Im Falle der stationären Verfahrensvariante ergeben sich eine Furan-Selektivität bis 31% sowie eine Gesamttoxygenat-Selektivität bis ca. 70%, wobei als Oxygenate neben Furan noch

MSA, Acrolein und Acrylsäure beobachtet wurden. Im Falle der bevorzugten instationären Verfahrensvariante ergeben sich eine Furan-Selektivität bis 71% sowie eine Gesamtoxygenat-Selektivität bis 96%. Als weitere Wertprodukte findet man in geringen Mengen organische Aldehyde wie Acetaldehyd, Crotonaldehyd und Benzaldehyd, organische Säuren wie Essigsäure, Crotonsäure und Benzoesäure, Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Methylvinylketon sowie Dimere des Butadiens und dessen Folgeprodukte wie Vinylcyclohexen, Styrol, Ethylbenzol, Toluol und Benzol.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispielenäher erläutert:

#### Herstellungsbeispiele

##### Beispiel 1

Katalysator 1 ( $\text{AgVO}_3/\text{Steatit}$ ):

$\text{AgVO}_3$  wurde durch Fällung erhalten: Hierzu gab man zu einer Lösung von  $\text{NaVO}_3$  [Fluka Chemie AG, Basel, CH] (121,9 g in 1,5 l Wasser) eine zweite Lösung mit  $\text{AgNO}_3$  (178,40 g in 250 ml Wasser). Es fiel sofort ein orangefarbener, voluminöser Niederschlag aus. Dieser wurde nach dem Absaugen mehrfach mit Wasser gewaschen und für 12 h bei 120°C getrocknet. Das Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 35,6  $\text{m}^2/\text{g}$  und konnte mittels Pulverröntgendiffraktometrie [nachfolgend auch als XRD abgekürzt] als feinkristallines  $\beta\text{-AgVO}_3$  charakterisiert werden.

100 g Steatitkugeln (Durchmesser 2 mm) wurden auf einen Drehteller mit 14,3 g einer 1,25gew.-%-igen wäßrigen Lösung von Walocel [Wolff, D-3030 Walsrode] – nachfolgend auch als Leim bezeichnet – und 4,50 g  $\text{AgVO}_3$  geschichtet. Nach dem Trocknen (4h bei 120°C) erhielt man einen Schalenkatalysator mit 4,2 Gew.-%  $\text{AgVO}_3$ .

##### Beispiel 2

Katalysator 2 ( $\text{AgVO}_3/\text{Vollkontakt}$ ):

Das analog Katalysator 1 hergestellte  $\text{AgVO}_3$  wurde zu einem Vollkatalysator verstrangt. Hierzu wurden 90 g  $\text{AgVO}_3$  mit 3 Gew.-% Verstrangungshilfsmittel (festes Walocel) und 132 ml Wasser eine Stunde lang in einer Knetvorrichtung vermischt. Nach dem Extrudieren erhielt man Stränge mit 3 mm Durchmesser, die nach dem Trocknen (16 h bei 120°C) eine olivgrüne Farbe annahmen. Die BET-Oberfläche betrug 34,2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

##### Beispiel 3

Katalysator 3 ( $\text{AgVO}_3/\text{SiC}$ ):

Einer Suspension von 5,26 g  $\text{AgVO}_3$  – analog Katalysator 1 hergestellt – in 30 ml Wasser wurde so lange konzentrierte Ammoniaklösung zugetropft, bis das Silbervanadat vollständig gelöst war. Mit dieser Lösung wurde anschließend ein SiC-Granulat getränkt. Das SiC wurde dann zuerst für 16 h bei 120°C getrocknet und zuletzt bei 550°C zwei Stunden lang calciniert. Das entstandene Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 6,5  $\text{m}^2/\text{g}$  und zeigte im XRD das Vorliegen von  $\beta\text{-AgVO}_3$ .

##### Beispiel 4

Katalysator 4 ( $\text{AgVO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ):

Einer Suspension von 5,26 g  $\text{AgVO}_3$  – analog Katalysator 1 hergestellt – in 20 ml Wasser wurde so lange konzentrierte Ammoniaklösung zugetropft, bis das Silbervanadat vollständig gelöst war. Mit dieser Lösung wurde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  getränkt. Das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde anschließend zuerst für 16 h bei 120°C getrocknet und zuletzt bei 550°C zwei Stunden lang calciniert. Das entstandene Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 4,8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

##### Beispiel 5

Katalysator 5 ( $\text{AgVO}_3/\text{SiO}_2$ ):

Einer Suspension von 10,52 g  $\text{AgVO}_3$  – analog Katalysator 1 hergestellt – in 50 ml Wasser wurde so lange konzentrierte Ammoniaklösung zugetropft, bis das Silbervanadat vollständig gelöst war. Mit dieser Lösung wurden  $\text{SiO}_2$ -Kugeln getränkt. Das  $\text{SiO}_2$  wurde anschließend zuerst für 16 h bei 120°C getrocknet und zuletzt bei 450°C zwei Stunden lang calciniert. Das entstandene Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 177  $\text{m}^2/\text{g}$ .

##### Beispiel 6

Katalysator 6 ( $\text{AgVO}_3/\text{TiO}_2$ ):

Einer Suspension von 10,52 g  $\text{AgVO}_3$  in 30 ml Wasser wurde so lange konzentrierte Ammoniaklösung zugetropft ( $\approx 30$  ml), bis das Silbervanadat vollständig gelöst war. Mit dieser Lösung wurden  $\text{TiO}_2$ -Kugeln getränkt. Das  $\text{TiO}_2$  wurde anschließend zuerst für 16 h bei 120°C getrocknet und zuletzt bei 300°C zwei Stunden lang calciniert. Das entstandene Produkt hatte eine BET-Oberfläche von 56,6  $\text{m}^2/\text{g}$ . Wurde die Calciniertemperatur auf 450°C erhöht, so sank die BET-Oberfläche auf 38,2  $\text{m}^2/\text{g}$ .

##### Beispiel 7

Katalysator 7 ( $\text{AgVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Steatit}$ ):

$\text{AgVO}_3$  (11,8 g) – analog Katalysator 1 hergestellt – und  $\text{V}_2\text{O}_5$  (26,01 g) wurden in einer Kugelmühle intensiv vermischt. Die entstandene Pulvermischung wurde dann im Ofen für 12 h bei 600°C calciniert. Die so gebildete schwarzbraune



Masse wurde im Drehteller auf Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm aufgebracht (120 g Steatitkugeln, 12 g  $\text{AgVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ -Mischung und 9,2 g des in Beispiel 1 genannten Leims). Nach vierstündigem Trocknen bei 120°C resultierte ein Schalenkatalysator mit ca. 8,3% Silber-Vanadium-Mischoxid.

## Beispiel 8

5

Katalysator 8 ( $\text{AgNO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Steatit}$ ):

160 g Steatitkugeln – analog Katalysator 1 – wurden auf dem Drehteller mit 18,7 g Leim – analog Katalysator 1 hergestellt – und mit 13,34 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  beschichtet. Nach dem Trocknen (4 h bei 120°C) wurde die  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Belegung zu 6,7 Gew.-% bestimmt. Diese beschichteten Steatitkugeln wurden in einem zweiten Schritt mit einer Lösung von 1,19 g  $\text{AgNO}_3$  in 300 ml Wasser besprüht. Der Katalysator wurde nach einer Trockenphase (120°C/16 h) für weitere zwei Stunden bei 300°C calciniert.

10

## Beispiel 9

15

Katalysator 9 ( $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Steatit}$ ):

100,9 g Ammoniumpolyvanadat mit einem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 90,1 Gew.-% und einem  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 4,9 Gew.-% wurden bei 80°C in 6 l Wasser eingerührt. In die erhaltene Suspension A wurden 184,6 g 25%-ige  $\text{NH}_3$ -Lösung gegeben, wobei eine klare Lösung B erhalten wurde. In die Lösung B wurde eine Lösung C, bestehend aus 509,6 g  $\text{AgNO}_3$  und 1 l Wasser gegeben und eine Stunde gerührt. Über Nacht wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Das auskristallisierte gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und bei 80°C getrocknet. Im XRD-Pulverdiagramm zeigt sich die Kristallstruktur von  $\text{Ag}_3\text{VO}_4$ .

20

Das erhaltene Produkt wurde mit einem Anteil von 10,2 Gew.-% auf Steatitkugeln mit einem Durchmesser von 2 mm beschichtet.

25

## Beispiel 10

Katalysator 10 ( $\beta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronze enthaltender Vollkontakt):

a) 555,1 g Ammoniumpolyvanadat mit einem  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 90,1 Gew.-% und einem  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 4,9 Gew.-% wurden bei 80°C in 6 l Wasser aufgerührt. In die erhaltene Suspension wurden 27,5 g an 25%-iger  $\text{NH}_3$ -Lösung gegeben und danach eine weitere Lösung, bestehend aus 339,74 g  $\text{AgNO}_3$  und 1 l Wasser zugegeben. Die erhaltene Suspension wurde eine Stunde bei 80°C gerührt und anschließend über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene Suspension wurde sprühgetrocknet (Eingangstemperatur 350°C, Ausgangstemperatur 110°C). Das erhaltene sprühgetrocknete Pulver zeigte im XRD-Pulverdiagramm die Reflexe von  $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Das sprühgetrocknete Pulver wurde bei 300°C 1 h lang an Luft erhitzt, wobei innerhalb 24 h auf 300°C aufgeheizt wurde. Das erhaltene Pulver wies die Röntgenbeugungsreflexe der Verbindungen  $\beta\text{-Ag}_{0,35}\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$  auf.

30

35

b) ( $\beta\text{-Ag}_{0,35}\text{V}_2\text{O}_5$ ) [Alternativsynthese]:

1,45 g  $\text{AgVO}_3$  wurden in 90 ml einer 10%-igen Vanadiumoxalatlösung gelöst. Mit dieser Lösung wurden  $\text{SiO}_2$ -Kugeln getränkt und anschließend für 16 h bei 120°C im Ofen getrocknet. Der Tränkvorgang wurde zweimal durchgeführt. Anschließend wurde der Katalysator zwei Stunden lang bei 450°C calciniert. Ein XRD-Spektrum des Produkts zeigte das Vorliegen einer  $\beta\text{-Ag}_{0,35}\text{V}_2\text{O}_5$ -Bronze.

40

45

Beispiele 11 bis 42 für dotierte Systeme  $\text{Ag}_x\text{M}_y\text{VO}_z$ 

Katalysator 11 ( $\text{AgNO}_3/\text{CsOAc}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Steatit}$ ):

300 g Steatitkugeln wurden auf einem Drehteller mit 31,8 g Leim und mit 25,02 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  beschichtet. Die Kugeln wurden dann für 4 h bei 120°C getrocknet. Anschließend wurden sie mit einer Lösung von 0,55 g  $\text{AgNO}_3$  und 0,0203 g Cs-Acetat (in 200 ml Wasser) besprüht und dann erneut für 16 h bei 120°C getrocknet. Es resultierte eine Schalenkatalysator mit 5,2 Gew.-%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0,5 Gew.-% Ag und 0,02 Gew.-% Cs.

50

Weitere analog hergestellte Katalysatoren der Beispiele 12 bis 42 hatten die Struktur  $\text{Ag}_x\text{M}_y\text{VO}_z$ , wobei:

Katalysator	Dotierung
12	Li
13	Na
14	K
15	Cs
16	Ca
17	B
18	In
19	Tl
20	Sn
21	Pb
22	P
23	As

55

60

65

	Katalysator	Dotierung
	24	Sb
	25	Bi
5	26	Te
	27	Cu
	28	Cd
	29	La
	30	Ce
10	31	Nb
	32	Cr
	33	Mo
	34	W
	35	Mn
15	36	Re
	37	Fe
	38	Ru
	39	Co
	40	Ni
20	41	Pd
	42	Pt

## Vergleichsbeispiel 1

Katalysator 43 ( $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ )

- 25 In 30 ml Wasser wurden 17,66 g Ammoniumheptamolybdat gelöst. Unter Erwärmen wurden zuerst einige Milliliter Ammoniak zugegeben und anschließend 35 g Silbernitrat. Es fiel sofort ein gelber Niederschlag von Silbermolybdat. Dieser wurde mehrfach mit heißem Wasser gewaschen und dann für 12 h bei 120°C im Trockenschrank getrocknet. Zuletzt wurde der Niederschlag bei 600°C drei Stunden lang calciniert.
- 30 10 g des so erhaltenen Silbermolybdat wurden zusammen mit 8 g Leim auf 100 g Steatitkugeln aufgetragen. Nach vierstündigem Trocknen bei 120°C erhielt man einen Schalenkatalysator mit einer 9,5%igen Belegung mit  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ .

## Vergleichsbeispiel 2

Katalysator 44 ( $\text{Ag/BPO}_4$ )

- 35 17 g  $\text{AgNO}_3$  wurden in 100 ml Acetonitril gelöst und mit 100 g  $\text{BPO}_4$  (4 mm Stränge) bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt, wobei die Temperatur bis auf 70°C erhöht wurde. Man erhielt Stränge mit einem Belegungsgrad von 9,2% Silber.

## Vergleichsbeispiel 3

Katalysator 45 ( $\text{Ag/SiO}_2$ )

- 45 Als Träger wurden  $\text{SiO}_2$ -Kugeln mit einer Wasseraufnahme von 0,9 ml/g verwendet. 17,5 g  $\text{AgNO}_3$  wurden in 80 ml Wasser gelöst. Damit wurden dann 100 g  $\text{SiO}_2$ -Kugeln getränkt. Nach dem Tränken wurden die  $\text{SiO}_2$ -Kugeln zuerst für 16 Stunden bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend für 2 Stunden bei 450°C calciniert. Dabei verfärbten sich die Kugeln braun. Der fertige Katalysator hatte eine Silberbelegung von 10% und eine BET-Oberfläche von 276 m<sup>2</sup>/g.

## Vergleichsbeispiel 4

Katalysator 46 ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Steatit}$ )

- 55 180 g Steatitkugeln (Durchmesser: 2 mm) wurden auf einem Drehteller mit 17,4 g Leim und mit 15,0 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Pulver beschichtet. Das Produkt wurde für 4 Stunden bei 120°C getrocknet. Der fertige Schalenkatalysator (7,3%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) war gelbbraun gefärbt.

## Umsetzungsbeispiele

## Durchführung der Selektiv-Oxidation

- 60 Die erfindungsgemäße Oxidation von Butadien erfolgte sowohl unter instationären Bedingungen unter Sauerstoffausschluß (vgl. Tabelle 1) als auch unter stationären Bedingungen (Tabelle 2) in Gegenwart von Luftsauerstoff. Um die Ergebnisse in tabellarischer Form darzustellen wurden die folgenden Definitionen benutzt:

$$\text{Umsatz [./.] = } \frac{\text{Mol Kohlenstoff im umgesetzten Butadien}}{\text{Mol Kohlenstoff im Butadien-Feed}} \times 100$$

5

$$\text{Selektivität Produkt [./.] = } \frac{\text{Mol Kohlenstoff im gebildeten Produkt}}{\text{Mol Kohlenstoff im umgesetzten Butadien}} \times 100$$

10

Tabelle 1

15

## Oxidation von Butadien unter instationären Bedingungen

Die in Tabelle 1 beschriebenen Meßergebnisse wurden durch die Oxidation von Butadien unter instationären Bedingungen erhalten. Dazu wurde der Katalysator aus Beispiel 1 (600 mg) in ein U-Rohr gefüllt, welches in einem Salzbad auf Temperaturen zwischen 200 und 300°C temperiert war. Mit Hilfe eines Trägerstroms von Helium wurde der Katalysator in Abwesenheit von gasförmigem Sauerstoff mit einem Puls von 80 µl 1,3-Butadien beaufschlagt. Am Reaktorausgang wurde der Produktstrom über eine on-line-GC-Massenspektrometeranalyse detektiert. Dann wurde der Katalysator für 30 min mit reinem Helium gespült, wonach ein neuer Puls von Butadien mit dem Helium-Trägerstrom über den Katalysator geleitet und in gleicher Weise detektiert wurde. Nach einer Serie von insgesamt 50 Pulsen wurde der Katalysator für 30 min bei der gegebenen Reaktionstemperatur mit Luftsauerstoff reoxidiert.

20

25

Danach konnte der Zyklus mit einer Bepulsung des Kontaktes mit Butadien erneut beginnen. Die Ergebnisse dieses und weiterer Zyklen unterschieden sich von den in Tab. 1 angegebenen Werten des 1. Zyklus für Umsatz und Produkt-Selektivität nicht.

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

	Kat.	T	BD / H <sub>2</sub> O-	Puls-	U	Fu	ACR	ACET	BENZ	MSA	CO <sub>x</sub>
		[°C]	Verhältnis	Nr.	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
10	1	275	1 : 0	1	18	30	37	3	4	11	15
	1	275	1 : 0	2	12	25	18	2	11	33	11
15	1	275	1 : 0	3	11	35	23	2	14	18	8
	1	275	1 : 2	1	24	35	38	0	3	0	24
	1	275	1 : 2	2	15	56	22	0	12	0	10
20	1	275	1 : 2	3	9	59	16	0	18	0	7
	1	275	1 : 2	4	9	59	19	0	15	0	7
25	1	275	1 : 2	8	9	56	20	0	18	0	6
	1	250	1 : 2	1	10	52	34	0	0	0	14
	1	250	1 : 2	2	8	71	24	0	0	0	5
30	1	250	1 : 2	3	7	71	25	0	0	0	4
	2	230	1 : 2	1	42	50	34	0	0	0	16
35	2	230	1 : 2	19	41	57	28	0	0	0	15

<sup>1</sup> Die gebrauchte Phase wurde jeweils vor einem Zyklus im Luftstrom bei 350°C reoxidiert.

Tabellen 2 und 3

## Oxidation von Butadien unter stationären Bedingungen

Die in Tab. 2 und 3 angegebenen Ergebnisse wurden durch die Oxidation von Butadien unter stationären Bedingungen erhalten. Dazu wurden 10 ml des Katalysators gemäß der angegebenen Beispiele (Tabelle 2) bzw. der Vergleichsbeispiele (Tabelle 3) in einem Festbettreaktor bei angegebenen Temperatur mit einem Gasstrom beaufschlagt, der 1,5% Butadien, 1% Sauerstoff, 17% Wasserdampf, Rest Stickstoff enthält. Die Gasgeschwindigkeit (GHSV) war so berechnet, daß sich eine Verweilzeit von 1 s ergab, sofern nicht anders angegeben. Der Produktstrom der organischen Komponenten wurde über geeichte on-line-GC-Messung detektiert, die Analyse der Verbrennungsgase erfolgte über eine IR-Messung.

Tabelle 2

Oxidation von Butadien unter stationären Bedingungen<sup>2)</sup>

Kat.	T	BD	O <sub>2</sub>	VW	U	Fu	MSA	ACR	AS	Oxy	CO <sub>x</sub>
	[°C]	[%]	[%]	Z	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
				[s]							
1	275	1,5	1	1	17	31	10	8.5	2.5	23	25
1 <sup>3</sup>	275	1,7	1	1	3	4	4	4	4	4	4
1	275	1,5	2	1	58	20	8	3	2	42	25
1	320	4	8	1.4	51	11.5	16	8.5	3	19	42
1	360	10.7	11.4	1.6	21	13	5	10	2	34	36
1	340	10.9	11.6	1.6	4	17	14	15	1	13	40
1	280	2	7	1.2	15	14	30	11	2	16	27
2	225	1,5	4	1	14	21	18	6	3	17	35
2	260	1,5	1	1	13	27	16	5	1	16	35
3	350	1,5	1	1	19	25	12	15	7	16	25
4	350	1,5	1	1	12	12	0.1	9	2	6.9	70
5	350	1,5	1	1	16	21	3	7	7	27	35
6	350	1,5	1	1	18	9	0	3	1	17	70
7	327	1,5	4	1	17	30	5	9	4	32	20
7	352	1,5	4	1	28	28	19	9	2	22	20
8	278	1,5	1	1	22	29	10	6	2	35	18
8	290	1,5	4	1	38	24	18	6	2	27	23
8 <sup>4</sup>	300	0,68	4	1	25	17	4	5	2	47	25
9	300	1,5	4	1	22	17	7	11	6	24	35
9	300	1,5	2	1	13	17	6	10	6	31	30
10	220	1,5	1	1	9	10	11	7	3	19	50

[°C] [%] [%] Z [%] [%] [%] [%] [%] [%] [%]

[s]

11	350	1.4	4	1	5	10	25	10	5	25	25
29	350	1.4	4	1	40	23	18	9	5	28	17
29 <sup>5)</sup>	300	1.5	4	1	40	25	22	7	3	21	22
30	350	1.4	4	1	44	16	29	8	5	19	23
30 <sup>6)</sup>	300	1.5	4	1	30	27	20	5	3	22	23

<sup>2</sup> je 17 % Dampfzusatz, Verweilzeit je 1 s, sofern nicht anders angegeben

<sup>3</sup> Fahrweise ohne Wasserzudosierung

<sup>4</sup> wg. geringen Umsatzes war eine Messung nicht möglich

<sup>5</sup> Druckfahrweise bei 9,5 bar, 22 Vol-% Dampfzusatz

<sup>6</sup> Nach einer Aktivierung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen über 2 Tage

<sup>7</sup> Nach einer Aktivierung des Katalysators unter Reaktionsbedingungen über 4 Tage

Tabelle 3

Vergleichsbeispiele

Kat.		T	BD	O <sub>2</sub>	VWZ	U	Fu	MSA	ACR	AS	CO <sub>x</sub>
		[°C]	[%]	[%]	[s]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
11	Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	300	1,5	4	1	3	*	*	*	*	*
11	Ag <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	400	1,5	4	1	24	17	7	4	5	67
12	Ag / BPO <sub>4</sub>	600	3.3	13.2	0.8	83	5	0	10	0	85
13	Ag / SiO <sub>2</sub>	275	1.5	4	1	39	4	0	0.3	0	95
14	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> / Steatit	326	1.5	4	1	70	8	29	6	6	51

\* wg. geringen Umsatzes war eine Messung nicht möglich

Legende zu den Tabellen:

Kat. Bei der Umsetzung verwendeter Katalysator entsprechend der Herstellungsbeispiele

T[°C] Temperatur der Umsetzung

BD [Vol.-%] Butadienkonzentration im Feed

O<sub>2</sub> [Vol.-%] Sauerstoffkonzentration im Feed

VWZ [s] Verweilzeit der Gase im Reaktor

U [%] Umsatz an Butadien

Fu [%] Selektivität der Umsetzung zu Furan

MSA [%] Selektivität der Umsetzung zu Maleinsäureanhydrid  
 ACR [%] Selektivität der Umsetzung zu Acrolein  
 AS [%] Selektivität der Umsetzung zu Acrylsäure  
 ACET [%] Selektivität der Umsetzung zu Acetaldehyd  
 BENZ [%] Selektivität der Umsetzung zu Benzaldehyd  
 Oxy [%] Summe der Selektivitäten weiterer organischer sauerstoffhaltiger Produkte des Butadiens wie z. B. organischer Säuren, Aldehyde, Ketone  
 CO<sub>x</sub> [%] Selektivität der Umsetzung zu Verbrennungsgasen CO, CO<sub>2</sub>.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Oxidation von nicht-cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgenommen Isobuten, insbesondere von nicht-cyclischen mehrfach ungesättigten Alkenen, zu sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine gegebenenfalls geträgerte katalytisch aktive Masse auf der Basis von Silber-Vanadium-Mischoxid mit der allgemeinen Formel



wobei  $0,001 \leq x \leq 3$ ,

M ein weiteres Element ist, bevorzugt ausgewählt aus den Hauptgruppen 1 bis 6 oder den Nebengruppen 1 bis 3 und 5 bis 8, das in einer Menge von  $0 \leq y \leq 0,5$  enthalten ist, und

z sich aus der Ladungsneutralität zwischen Kationen und Sauerstoff-Anionen ergibt,

mit dem Kohlenwasserstoff oder einem Gasgemisch, das den Kohlenwasserstoff enthält, beaufschlagt und die Umsetzung bei Temperaturen zwischen 150°C und 600°C, bevorzugt zwischen 180°C und 450°C stattfinden läßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine katalytisch aktive Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit der allgemeinen Formel



wobei  $0,001 \leq x \leq 1$  ist,

M ein weiteres Element ist, bevorzugt ausgewählt aus den Hauptgruppen 1 bis 6 oder den Nebengruppen 1 bis 3 und 5 bis 8, das in einer Menge von  $0 \leq y \leq 0,5$  enthalten ist, und

z sich aus der Ladungsneutralität zwischen Kationen und Sauerstoff-Anionen ergibt, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 3-Silber-Vanadiumoxid-Bronze einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine 8-Silber-Vanadiumoxid-Bronze einsetzt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die katalytisch aktive Masse

- in einem ersten Schritt mit dem Kohlenwasserstoff oder einem kohlenwasserstoffhaltigen sauerstofffreien Gasgemisch unter zumindest teilweiser Reduktion der katalytisch aktiven Masse beaufschlagt und
- in einem zweiten Schritt die zumindest teilweise reduzierte katalytisch aktive Masse durch Beaufschlagung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas oder einem anderen sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel mindestens teilweise reoxidiert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die katalytisch aktive Masse

- in einem ersten Schritt mit dem kohlenwasserstoffhaltigen, unterstöchiometrische Mengen an molekularem Sauerstoff oder einem anderen sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel enthaltenden Gas, unter zumindest teilweiser Reduktion der katalytisch aktiven Masse beaufschlagt und
- in einem zweiten Schritt die zumindest teilweise reduzierte katalytisch aktive Masse durch Beaufschlagung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas oder einem anderen sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel mindestens teilweise reoxidiert.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart eines molekularen Sauerstoff enthaltenden Gases, insbesondere von Luft, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Oxidationsmittels, insbesondere von Distickstoffoxid, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Festbettreaktor oder in einer Wirbelschicht durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenwasserstoff Butadien oder ein Butadien-haltiges Gasgemisch eingesetzt wird und als Produkte sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere sauerstoffhaltige organische Verbindungen mit einem unverzweigten Kohlenstoffgerüst aus vier Kohlenstoffatomen, insbesondere Furan, erhalten werden.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Bereich von  $0,1 \times 10^5$  Pa bis  $20 \times 10^5$  Pa, bevorzugt im Bereich von  $0,8 \times 10^5$  Pa bis  $10 \times 10^5$  Pa liegt.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs in Gegenwart von Wasserdampf, bevorzugt in einem molaren Verhältnis von Wasserdampf/Kohlenwasserstoff von 0,1/1 bis 100/1, insbesondere 0,5/1 bis 50/1 durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse auf einen Träger aufgebracht ist, der aus der Gruppe, bestehend aus Tonen, PILC, Zeolithen, AlPO<sub>4</sub>, SiC,

# DE 197 05 326 A 1

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN, C und Metalloxiden aus der Gruppe der Oxide von Ti, Zr, Zn, Th, Mg, Ca, Ba oder Si ausgewählt ist.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytisch aktive Masse als trägerfreier Vollkontakt vorliegt.

15. Verwendung einer katalytisch aktiven Masse, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 4, 13 oder 14 definiert ist, zur selektiven Oxidation von nicht-cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, ausgenommen Isobuten.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65